

## PRODUCTION OF POLYESTER

Patent Number: JP9291141

Publication date: 1997-11-11

Inventor(s): HAYASHI SATOKO;; SHINOKI MITSUHARU

Applicant(s): NIPPON ESTER CO LTD

Requested Patent:  JP9291141

Application Number: JP19960130909 19960425

Priority Number(s):

IPC Classification: C08G63/86

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To stably produce a polyester with a good color tone by using specific antimony trioxide as the polycondensation catalyst in producing the polyester from its raw materials.

**SOLUTION:** In producing a polyester from an acid component mainly comprising terephthalic acid and a glycol component mainly comprising ethylene glycol, antimony trioxide contg. oxides of Na and Fe in an amt. of 15-80ppm in terms of the total amt. of Na and Fe atoms, pref. 5-70ppm Na atoms and 10-75ppm Fe atoms, is used as the polycondensation catalyst. The amt. of the antimony trioxide used is usually  $4 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-3}$  mol of the acid component.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-291141

(43)公開日 平成9年(1997)11月11日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 G 63/86

識別記号  
NMU

府内整理番号  
F I  
C 0 8 G 63/86

技術表示箇所  
NMU

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平8-130909

(22)出願日 平成8年(1996)4月25日

(71)出願人 000228073  
日本エスティル株式会社  
愛知県岡崎市日名北町4番地1  
(72)発明者 林 聰子  
愛知県岡崎市船越町字上川成1  
(72)発明者 篠木 光治  
愛知県岡崎市森越町字舞前14-8

(54)【発明の名称】 ポリエステルの製造方法

(57)【要約】

【課題】 重総合触媒として三酸化アンチモンを使用して、色調の良好なポリエステルを安定して製造することができる方法を提供する。

【解決手段】 テレフタル酸又はこれを主体とする酸成分とエチレングリコール又はこれを主体とするグリコールとからポリエステルを製造するに際し、重総合触媒として、ナトリウム及び鉄の酸化物をナトリウム原子及び鉄原子の合計量で15~80ppm 含有する三酸化アンチモンを使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テレフタル酸又はこれを主体とする酸成分とエチレングリコール又はこれを主体とするグリコールとからポリエステルを製造するに際し、重総合触媒として、ナトリウム及び鉄の酸化物をナトリウム原子及び鉄原子の合計量で15~80ppm 含有する三酸化アンチモンを使用することを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項2】 三酸化アンチモンが、ナトリウム原子を5~70ppm、鉄原子を10~75ppm、合計で15~80ppm 含有するものである請求項1記載のポリエステルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、色調の良好なポリエステルを安定して製造することのできるポリエステルの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテレフタート（P E T）は、機械的特性及び化学的特性に優れており、衣料用や産業用の繊維のほか、包装用、磁気テープ用、写真用、コンデンサー用等のフィルム、ボトル等の成形物として広く用いられている。

【0003】 P E Tは、工業的にはテレフタル酸又はジメチルテレフタートとエチレングリコールとからエステル化もしくはエステル交換によりビス（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）テレフタート（その低重合体を含む）を得、これを重総合触媒の存在下、高温、高減圧下で重総合する方法により製造されている。

【0004】 P E Tを製造する際の重総合触媒としては、三酸化アンチモンが安価で、かつ触媒活性が優れているため最も広く用いられている。しかしながら、三酸化アンチモンを重総合触媒として用いると、得られるポリエステルの透明性が悪化し、黒ずんだ灰緑色の色調となり易いという欠点を有している。

【0005】 この欠点を解消する方法として、特開昭50-53495号公報には、エチレングリコール中で加熱した際に検出される特定の不純物の量が一定量以下である三酸化アンチモンを使用する方法が提案されている。このような三酸化アンチモンを使用することによりポリエステルの色調はある程度改良されるものの、ポリエステル中に未溶解のアンチモン金属等が含まれているためか、ポリエステルを溶融成形する際、特に溶融紡糸し、延伸する際に糸切れが発生し、操業性が低下するという問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、重総合触媒として三酸化アンチモンを使用して、色調の良好なポリエステルを安定して製造することのできるポリエステルの製造方法を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明らは、上記の課題を解決するもので、その要旨は、テレフタル酸又はこれを主体とする酸成分とエチレングリコール又はこれを主体とするグリコールとからポリエステルを製造するに際し、重総合触媒として、ナトリウム及び鉄の酸化物をナトリウム原子及び鉄原子の合計量で15~80ppm 含有する三酸化アンチモンを使用することを特徴とするポリエステルの製造方法にある。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について詳細に説明する。

【0009】 本発明の方法は、主としてテレフタル酸成分とエチレングリコール成分とからP E Tを製造する際に適用されるが、少量の共重合成分を含有させてもよい。共重合成分としては、イソフタル酸、無水フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、コハク酸等のジカルボン酸成分や1, 4-ブタンジオール、1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール成分が挙げられる。

【0010】 本発明においては、重総合触媒として、ナトリウム及び鉄の酸化物をナトリウム原子及び鉄原子の合計量で15~80ppm 含有する三酸化アンチモンを使用する。ナトリウム及び鉄の酸化物の含有量が多すぎると、異物の含有量が多いポリエステルとなり、製糸する場合、糸切れが発生し易くなったり、色調の劣ったポリエステルとなったりする。一方、ナトリウム及び鉄の酸化物の含有量が少なすぎると色調を向上させる効果が乏しい。なお、ナトリウム原子の含有量を5~70ppm、鉄原子の含有量を10~75ppm とし、合計で15~80ppm となるようにすることが望ましい。

【0011】 本発明で使用する三酸化アンチモンは、アンチモン鉱石を焼成して得られる三酸化アンチモンを精製することにより得ることができ、精製の度合いによって、ナトリウム及び鉄の酸化物の含有量を調整することができる。なお、従来ポリエステルの重総合触媒として用いる三酸化アンチモンは、高純度のものが好ましいと考えられており、ナトリウム原子及び鉄原子の合計含有量が10ppm 未満のものが一般に使用されていた。

【0012】 本発明の方法は、通常のP E Tの製造方法に準じて実施することができ、例えば、テレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化反応させ、次いで反応生成物を重総合させて所定の極限粘度のポリエステルとする方法で行うことができる。

【0013】 具体的には、ビス（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）テレフタート及び／又はその低重合体の存在するエステル化反応缶にテレフタル酸とエチレングリコールとのモル比1/1.6 程度のスラリーを連続的に供給し、温度 220~260 °C、圧力0.02~1.50MPa で、5~7時間エステル化反応を行い、エステル化反応率90~95%のエ

ステル化反応物を得る。次いで、エステル化反応物を重縮合反応缶に移送し、重縮合触媒である三酸化アンチモンを添加し、13 hPa以下の減圧下、260~280 °Cの温度で、高重合度のポリエステルが得られるまで重縮合反応を行う。

【0014】重縮合触媒の添加時期は、エステル化反応終了後、重縮合反応開始前が好ましいが、重縮合反応の初期までであればよい。また、三酸化アンチモンは、エチレングリコール溶液として反応系に添加するのが好ましい。

【0015】重縮合触媒としての三酸化アンチモンは、通常、酸成分1モルに対して、 $4 \times 10^{-5}$ ~ $4 \times 10^{-3}$ モルの範囲で添加される。

#### 【0016】

【作用】本発明の方法によると、重縮合触媒として三酸化アンチモンを用いているにもかかわらず、得られるポリマーは優れた色調を示す。これは、本発明で使用する三酸化アンチモンは、適量のナトリウム及び鉄の酸化物を含有しているため、三酸化アンチモンの還元が抑制され、くすみの原因となる金属アンチモンの析出が抑制されたためと認められる。

#### 【0017】

【実施例】次に、実施例をあげて本発明を具体的に説明する。なお、実施例においてポリエステルの特性値は次のようにして測定した。

##### (a) 極限粘度 [η]

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒として、温度20.0°Cで測定した。

##### (b) 色調 (b 値)

日本電色工業社製の色差計ND-Σ80型を用いて測定した。b 値は黄-青系の色相 (+は黄味、-は青味) を表

わし、ポリマーの色調として極端に小さくならない限りb 値が小さいほど良好である。

##### (c) ナトリウム原子及び鉄原子の含有量

リガク社製蛍光X線分析装置 3270-E1型を用いて測定した。

##### (d) 昇圧速度

小型エクストルーダーの先端に、2000メッシュと 600メッシュの金網フィルターを装着し、285°Cで溶融したポリマーを押し出し、12時間の間の昇圧度を測定して求めた。

#### 【0018】実施例1

ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びその低重合体の存在するエステル化反応缶に、テレフタル酸とエチレングリコールとのモル比1/1.6のスラリーを連続的に供給し、温度 260°C、圧力 0.04MPa、滞留時間 6時間の条件で反応させ、エステル化反応率95%のエステル化生成物を連続的に得た。このエステル化生成物60 kgを重縮合反応缶に仕込み、重縮合触媒として、ナトリウム及び鉄の酸化物を、ナトリウム原子6 ppm 及び鉄原子13 ppm の含有量で含有する三酸化アンチモン $2 \times 10^{-4}$ モル/酸成分モルをエチレングリコール溶液として添加し、温度 280°Cで徐々に減圧し、最終的に 1.3hPa とし、2時間重縮合反応を行った。得られたポリマーの特性値を表1に示す。

#### 【0019】実施例2~7及び比較例1~5

三酸化アンチモンのナトリウム及び鉄の酸化物の含有量を変えた以外は、実施例1と同様にしてポリエステルを製造した。得られたポリマーの特性値を表1に示す。

#### 【0020】

##### 【表1】

		三酸化アンチモン		ポリエステルの特性値		
		ナトリウム 原子含有量 (ppm)	鉄 含有 量 (ppm)	極限粘度	b 値	昇圧速度 (kg/cm <sup>2</sup> ·h)
実 施 例	1	6.0	15.0	0.69	1.0	1.5
	2	6.7	30.2	0.69	0.8	1.6
	3	6.0	72.3	0.69	0.5	1.3
	4	46.1	13.5	0.69	0.9	1.2
	5	30.4	32.5	0.69	0.6	1.9
	6	65.6	12.1	0.69	0.6	1.9
	7	20.0	20.0	0.69	0.7	1.8
比 較 例	1	40.0	51.0	0.68	0.4	2.3
	2	8.1	1.4	0.69	2.5	1.7
	3	26.0	78.3	0.68	0.2	2.5
	4	42.0	0	0.68	1.5	1.5
	5	0	33.6	0.68	1.6	1.3

## 【0021】

【発明の効果】本発明によれば、重結合触媒として三酸

化アンチモンを使用して、色調の良好なポリエステルを  
安定して製造することができる。